

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-011917

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
D01F 9/127  
G01N 37/00  
H01J 9/02

(21)Application number : 09-161292

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 18.06.1997

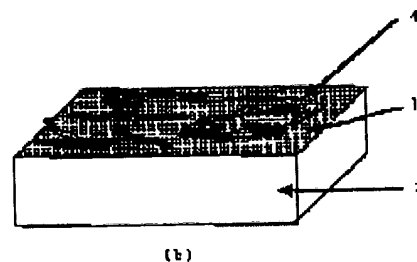
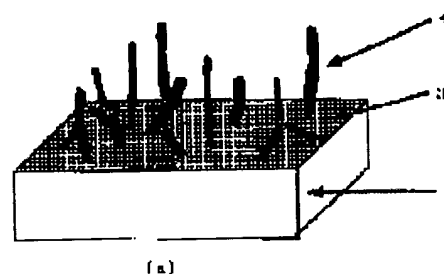
(72)Inventor : DEN TORU

## (54) PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method capable of growing a carbon nanotube uniform in characteristic and directional property at a relatively low temp., and unnecessitating a purifying treatment on a substrate.

**SOLUTION:** A growth starting area of the carbon nanotube 4 is previously formed on the surface 1b of the substrate 1 and a gaseous starting material containing a starting material for introducing carbon is introduced into a reaction vessel in a state in which the substrate is arranged in the reaction vessel, and the carbon nanotube is formed on the substrate by further generating a plasma by AC glow discharge in the reaction vessel, or the carbon nanotube is grown in narrow pores from growth nuclei at a bottom part of the narrow pores by providing the narrow pores in which the growth nuclei are arranged, and controlling the growth direction at the bottom of the substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3441923

[Date of registration]

20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-11917

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 Z

D 0 1 F 9/127

D 0 1 F 9/127

G 0 1 N 37/00

G 0 1 N 37/00

C

H 0 1 J 9/02

H 0 1 J 9/02

B

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平9-161292

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月18日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

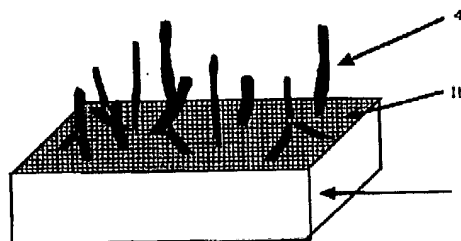
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製法

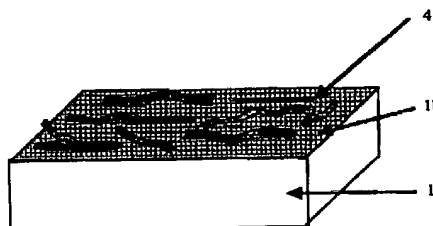
(57) 【要約】

【課題】 比較的低温で基体上に精製処理の必要のなく、特性や方向性が均一なカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供すること。

【解決手段】 基体の表面に予めカーボンナノチューブ成長開始領域を形成しておき、これを前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを反応容器内に導入し、更に反応容器中に交流グロー放電によるプラズマを発生させることで基体上にカーボンナノチューブを形成するか、基体にその底部に成長核を配置した成長方向を規制する細孔を設けてカーボンナノチューブをこの細孔の底部の成長核から細孔内を成長させる。



(a)



(b)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、

表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に交流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 前記交流グロー放電が高周波放電またはマイクロ波放電である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記基体のカーボンナノチューブ成長開始領域を、物理的形状または化学的組成をその他の部分と変化させて形成した請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、金属超微粒子である請求項 1～3 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、Fe、Co 及び Ni のいずれかの金属を含有する請求項 3 または 4 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、突起構造からなる請求項 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 前記突起構造が針状構造からなる請求項 6 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料と水素ガスを含む混合物である請求項 1～7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料とヘリウムガスを含む混合物である請求項 1～7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 前記炭素導入用の原料が、炭素と水素からなる化合物のガスである請求項 1～9 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】 前記反応容器内の圧力が  $10^{-2}$ ～ $10^4$  バスカルの範囲である請求項 1～10 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 12】 前記交流グロー放電がマイクロ波放電であり、かつ該マイクロ波の空洞共振器中でプラズマを発生させ、該空洞共振器中における電流の誘起方向にカーボンナノチューブを成長させる請求項 2～11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】 反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、

(a) 基体に、開口を介して外部と連通し、底部に成長核が配置された細孔を設ける工程と、

(b) 前記細孔の底部にある成長核を起点として、成長方向を該細孔により規制してカーボンナノチューブを成長させる工程と、を有することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】 前記基体が表面にアルミニウム層を有し、該基体の該アルミニウム層の陽極酸化処理により前記細孔が設けられる請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】 前記細孔としての貫通孔を有するマスクを基体表面に設置することで前記細孔を設ける請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 16】 予め成長核が配置された基体表面に前記マスクを設置する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】 基体表面に前記マスクを設置して前記細孔を設けた後に、該細孔の底部に成長核を形成する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 18】 前記成長核が、電着法により形成される請求項 13～17 に記載の製造方法。

【請求項 19】 前記成長核が Fe、Co 及び Ni からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 13～18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】 前記カーボンナノチューブの成長が、炭素含有ガスの熱分解により行われる請求項 13～19 のいずれかに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして広い範囲で、特に、電子放出材料、STM などの探針、マイクロマシン用細線、量子効果素子用の細線、バイオデバイスなどの機能材料として有効に利用可能なカーボンナノチューブの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】繊維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数  $\mu\text{m}$  以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から何種類もの製法が研究されてきている。そのなかで現在主流を占めているのは、PAN 系やピッチ系の原料から作製する製法である。この製法の概略は、PAN 繊維や等方性ピッチ、メソフェーズピッチから紡糸した原料を不融化、耐炭化し、 $800\sim 1400^\circ\text{C}$  で炭素化後、 $1500\sim 3000^\circ\text{C}$  で高温処理する方法である。こうして得られたカーボンファイバーは強度や弾性率など機械的特性に優れ且つ軽量なのでスポーツ用品や断熱材、航空宇宙関連や自動車関連の構造材などに複合材料としても利用されている。

【0003】これとは別に近年発見されたカーボンナノチューブは直径  $1\mu\text{m}$  以下の太さのチューブ状の材料であり、理想的なものとしては炭素六角網目の面がチューブの軸に平行になって管を形成したものである。さらにこの管は多重になることもある。このカーボンナノチュ

ープはカーボンでできた六角網目の繋り方やチューブの太さにより金属的になったり半導体的になることが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。

【0004】これらの炭素系の繊維材料の一般的な製造方法の概略をまとめると以下のとおりである。

#### (1) カーボンファイバーについて

カーボンファイバーには多くの種類のものが存在し、合成されるファイバーの構造は合成方法やその条件により大きく変化することが知られているので、その用途などにより合成方法が選択されている。詳細は稲垣道夫著「ニューカーボン材料」(技術堂出版)等に記述されている。

【0005】以下に主だった3種類の合成方法について簡単に説明する。

#### ① PAN系カーボンファイバー

原料にポリアクリロニトリルを用いて前駆体の紡糸、その不融化处理、高温処理の3つの主なプロセスを経て合成される。不融化处理、高温処理では環化と酸素による脱水素化、さらに炭素六角網目形成をとまなう脱炭化水素化が行われる。また、プロセスの途中でファイバーに延伸操作を加えることにより炭素六角網目がファイバーの軸方向に配列するようになり、特性が著しく向上することが知られている。こうして得られるPAN系カーボンファイバーには汎用(General Purpose, GP)グレード、および高強度(High Tensile Strength, HT)タイプがある。

#### ② ピッチ系カーボンファイバー

ピッチ系カーボンファイバーには等方性ピッチからつくられる等方性ピッチ系炭素繊維と光学的に異方性を示すメソフェーズ系ピッチ系炭素繊維の主に2種類に分けられる。製造プロセスは上記のPAN系カーボンファイバーに類似しており、紡糸、不融化处理、高温処理による炭素化からなっている。

【0006】メソフェーズ系ピッチ系炭素繊維はPAN系カーボンファイバーの場合のような延伸操作を加えなくても軸方向の良好な配列が得られ、繊維断面の組織も放射状(ラジアル)、ランダム、同軸円筒状(オニオン)などがピッチの粘度で制御できる。メソフェーズ系ピッチ系炭素繊維は高弾性率(High Modulus, HM)タイプであり将来の複合材料として注目されている。等方性ピッチ系炭素繊維はGPグレードに属しており断熱材などに利用されてきた。

#### ③ 気相成長系カーボンファイバー

代表的な1例を示すと、水素をキャリアガスにしてベンゼン蒸気を1050℃前後に保持した電気炉内に送り込み、鉄微粒子を触媒として基板上に成長させる方法がある。成長過程には核形成、極めて細いファイバーの軸方向の成長、ファイバーの径方向に太さを増す径方向成長期の3種類が考えられている。触媒には10nm程度の鉄の超微粒子が必要であり、ファイバーが得られた後で

はファイバーの先端にFe<sub>3</sub>Cが存在することになる。水素ガスは鉄の還元やベンゼンの熱分解の抑制の作用もあると考えられている。

【0007】得られたファイバーは中心から中空チューブ、平坦で薄い網目層、軸にほぼ平行に配列した1nm程度の網目を持つ厚い外周部からなっている。中心付近の平坦で薄い網目層を持つ中空チューブは鉄触媒が核になってでき、厚い外周部はベンゼンの熱分解により得られたものと考えられる。このようなチューブは鉄を触媒として一酸化炭素を気相熱分解した場合にも見られる。G. G. Tibbettsはメタンガスを用いても同様なファイバーが得られることをJ. Cryst. Growth, 73 (1985) 431で説明している。

【0008】気相成長法では基板に触媒を付けておくシーディング法(Seeding Catalyst Method)と、触媒を気相中に浮遊させる流動触媒法(Floating Catalyst Method)がある。流動触媒法ではファイバーの径が細く折れ曲がった形状になりやすい。またIshiokeらはキャリアガスに水素と二酸化炭素及び一酸化炭素の混合ガスを用いることによりファイバーの集率が向上すること、また触媒としてフェロセンと金属アセチルアセトネイトの混合物を用いることによりさらにファイバーの集率が向上することをCarbon, 30 (1992) 859 およびCarbon, 30 (1992) 865において説明している。

【0009】シーディング法で得られたファイバーは熱処理を加えることにより黒鉛の積層構造が発達する。すなわち2000℃付近で網目構造が発達し、2500℃付近から網目の積層構造が発達していく。流動触媒法で作成したファイバーではあまり黒鉛の積層構造は発達しない。これらのファイバーを2800℃以上で熱処理するとファイバー外壁が多角形になるポリゴニゼーションが発生する。

【0010】これらの製法を全体的にみると、PAN系、ピッチ系では空気中150~400℃の雰囲気中で耐炭化、不融化が必要であり、その後気相成長法も含め炭素化、黒鉛化の熱処理が必要である。すなわち1300℃付近の熱処理で炭素化された炭素質の材料と、2800℃付近で黒鉛化された黒鉛質の材料がある。この加熱処理にともなって密度は増加し抵抗率は減少する傾向にある。材料別にみるとおおむね等方性ピッチ系、PAN系、メソフェーズピッチ系、気相成長系の順に密度、引張強度、引張弾性率は増大し、抵抗率は低下する。等方性カーボンファイバーでは平均面間隔が0.344nm程度で高温熱処理を施しても乱層構造が残っている。しかし気相成長系カーボンファイバーでは2400℃以上で高温熱処理を施すと平均面間隔が0.336nm程度になり理想的な積層構造が得られる。これは磁気抵抗値の測定からも評価できる。

【0011】以上記載した製法で得られるカーボンファイバーの径は数μm以上であるが、これらの中で比較し

た場合、気相成長法が最も軸に平行な積層網目構造が得られ易くカーボンナノチューブに近い材料であると言える。

## (2) カーボンナノチューブについて

直径がカーボンファイバーよりも細い、 $1\mu\text{m}$ 以下の材料は通称カーボンナノチューブと呼びカーボンファイバーとは区別しているが、明確な境界はない。本明細書中では直径数 $\mu\text{m}$ 以上の太さで細長い形状の材料をカーボンファイバー、直径 $1\mu\text{m}$ 以下の太さで細長い形状をしている材料をカーボンナノチューブと呼ぶ。また、狭義には、カーボンの六角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファス的なカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含める。

【0012】カーボンナノチューブの製法には現在大きく分類して2種類知られている。それはカーボンファイバーの気相成長法と類似の熱分解法、および熱プラズマを用いる方法である。熱プラズマを用いる方法は更にアーク放電法と高周波誘導法の2種類に分類される。以下これらの方法について代表的な例を挙げて簡単に説明する。

### 【0013】1) 触媒を用いた熱分解法

この方法はカーボンファイバーの気相成長法とほぼ同じである。このような製法をC. E. SNYDERらが国際公開WO 89/07163に記載している。この方法は、反応容器中に炭素導入用の原料ガスを水素と共に導入し、同時に金属超微粒子を導入してカーボンナノチューブを得る方法である。ここで原料としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素、アセトン、メタノール、一酸化炭素など酸素を含む原料が利用されている。また原料ガスと水素の比は1:20~20:1が良好であり、触媒はFe単独、あるいはFeとMo、Cr、CeまたはMnの混合物が推奨されており、それを微粒状(fumed)アルミナ上に付着させておく方法も提唱されている。反応容器は550~850℃の範囲で、ガスの流量は1インチ径当たり水素が100sccm、炭素を含む原料ガスが200sccm程度が好ましく、微粒子を導入して30分~1時間程度でカーボンチューブが成長する。

【0014】こうして得られるカーボンチューブの形状は直径が3.5~75nm程度であり、長さは直径の5~1000倍に達する。カーボンの網目構造はチューブの軸に平行になり、チューブ外側の熱分解カーボンの不着は少ない。

### 【0015】2) アーク放電法

アーク放電法はIijimaにより最初に見いだされ、詳細はNature Vol. 354 (1991) p. 56-58に記載されている。アーク放電法とは、アルゴン100Torrの雰囲気中で

炭素棒電極を用いて直流アーク放電を行うという単純な方法であり、発生するプラズマは熱プラズマとなる。カーボンナノチューブは負の電極の表面の一部に5~20nmの炭素微粒子と共に成長する。このカーボンチューブは直径4~30nmで長さ約 $1\mu\text{m}$ 、2~50重のチューブ状のカーボン網目が重なった層状構造であり、そのカーボンの網目構造は軸に平行に螺旋状に形成されている。螺旋のピッチはチューブごと、またチューブ内の層ごとに異なっており、また多層チューブの場合の層間距離は0.34nmとグラファイトの層間距離にほぼ一致する。チューブの先端はやはりカーボンのネットワークで閉じている。

【0016】また、T. W. Ebbesenらはアーク放電法でカーボンナノチューブを大量に生成する条件をNature Vol. 358 (1992) p. 220-222に記載している。陰極に直径9mm、陽極に直径6mmの炭素棒を用い、チャンパー中で1mm離して対向するよう設置し、ヘリウム約500Torrの雰囲気中で約18V、100Aのアーク放電を発生させる。500Torr以下だとカーボンナノチューブの割合は少なく、500Torr以上でも全体の生成量は減少する。最適条件の500Torrだと生成物中のカーボンナノチューブの割合は75%に達する。投入電力を変化させたり、雰囲気をアルゴンにしてもカーボンナノチューブの収集率は低下した。またナノチューブは生成したカーボンロッドの中心付近に多く存在する。

### 【0017】3) 高周波誘導プラズマ法

高周波誘導プラズマ法は本質的にアーク放電法と同じ熱プラズマを利用する方法であり、田中らがフラーレンおよびカーボンナノチューブの製法に利用する技術の特開平7-61803号公報に開示している。これによると、アルゴンガスなどの雰囲気中で、容器を100Torr以上の圧力にし、数MHzの高周波により容器中に誘導プラズマを発生させ、そこにカーボンの粉を送り込み、そのカーボンを蒸発、再結合させるという方法である。この際、プラズマ中の温度は5000~20000Kに達しており、このような熱プラズマは通称ICP (Inductively Coupled Plasma) と呼ばれる。

【0018】なお、多層チューブのことを一般的にマルチコアチューブ、単層のチューブをシングルチューブと略称するので本明細書においても以後略称を用いる。

【0019】以上を簡単にまとめると、図1に示すようにカーボンファイバーは、軸に平行でかつチューブ状の網目構造が発達していない図1(a)に示すような形状を有し、触媒を利用した気相熱分解法では図1(b)のように中心に軸に平行でかつチューブ状の構造(炭素六角網目構造)からなる。網目構造は不図示。)があるが、その周囲に乱れた構造の炭素が多く付着しており、アーク放電法では図1(c)のように中心に軸に平行で且つ

チューブ状の構造（炭素六角網目構造からなる。網目構造は不図示。）が発達し、周囲のアモルファス状のカーボンの付着量も少ない。このカーボンナノチューブのマルチコアの場合の断面図を図 1（d）に示す。

#### 【0020】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来技術におけるカーボンナノチューブの製法では、得られるカーボンナノチューブは太さも方向もランダムなものであり、不純物の炭素材料も混合している。この方法で得られるカーボンナノチューブは利用に際して、合成後に回収して精製し、さらに利用する形態に合わせて特定の形状に形成しなければならない。例えば、電子源として利用しようとする場合には A. G. Rinzier らは SCIENCE Vol. 269 (1995) p. 1550-1553 に示されているようにカーボンファイバーの 1 本を取り出し、片方を電極に接着してカーボンファイバーの中心に存在するカーボンナノチューブの反対側の端部から電子を電圧により引き出している。また、Walt A. de Heer らは SCIENCE Vol. 270 (1995) p. 1179-1180 および SCIENCE Vol. 268 (1995) p. 845-847 に示されるように、アーク放電で作製したカーボンナノチューブを精製した後、セラミックフィルターを用いて基板上にチューブを立てて電子源を作製している。

【0021】シーディングの触媒を用いた熱分解法でも基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることができるが、基板温度を 800℃程度と高く設定する必要があり、また成長するカーボンナノチューブの方向も制御できず、太さも制御しずらくチューブの周壁にはアモルファス状のカーボンが成長しやすかった。また基体とカーボンナノチューブの接合も弱いものであった。

【0022】さらにアーク放電では大電流が必要であり、かつカーボンナノチューブの成長部分の温度が極めて高く、石英や金属の基板などのような基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることは不可能であった。同様に高周波誘導プラズマ法でも、プラズマ中の温度が数 1000℃以上と非常に高いので、基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることは不可能であった。

【0023】以上から理解されるよう広範囲の材質からなる基体上に所望とする方向にカーボンナノチューブを形成するのは非常に困難であり、さらに所望の間隔でカーボンナノチューブを形成することや低温での成長は不可能であった。本発明の目的はこれらの問題点を解決することにある。

【0024】すなわち、本発明の目的は、比較的低温で基体上にカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供することにある。

【0025】本発明の他の目的は、基体上に特性の均一なカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供することにある。

【0026】本発明の他の目的は、基体上に方向性がより改善されたカーボンナノチューブを成長させ得る方法を提供することにある。

【0027】本発明の他の目的は、基体上に特定の方向性を有したカーボンナノチューブを成長させることのできる方法を提供することにある。

【0028】本発明の他の目的は、基体上に特定の間隔で多数のカーボンナノチューブを成長させることのできる方法を提供することにある。

#### 【0029】

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノチューブの第 1 の製造方法は、反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に交流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することとを特徴とする。本発明の第 1 の製造方法ではカーボンナノチューブの製造にグロー放電が利用されるが、このグロー放電はアーク放電と明確に区別されるものであり、以下にその違いについて図 2 を用いて説明する。なお、ここでは便宜上直流における例について説明するが、グロー放電とアーク放電との関係においては交流でも同様である。

【0030】図 2 は適当な圧力容器の中で正負の電極間に直流の電圧を印加した場合の電流と電圧の関係を示している。図中 A の領域をグロー放電領域、B をアーク電流領域と呼び、さらに細かくはグロー放電領域中の電圧が電流にほとんど依存しない領域を正規グロー放電領域と呼び、それより低電流側に前期グロー放電領域、高電流側が異常グロー放電領域と呼ばれる。グロー放電領域とアーク放電領域の間の部分は過渡状態と呼ばれる。以下にもう少し詳しくグロー放電とアーク放電について述べる。

#### ①グロー放電

グロー放電は圧力が数 1000 パスカル以下で放電電流が数 10 mA 以下の低圧力、低電流の安定した放電である。このような放電は交流電圧によっても得られる。直流グロー放電では陰極側からアストン暗部（励起電圧の高い He、Ne などで見られる）、陰極グロー、陰極暗部、負グロー、ファラデー暗部、そして大部分を占める陽光柱、最後に陽極グローがある。印加した電圧の大部分は陰極近傍に集中する。

#### ②アーク放電

アーク放電ではグロー放電と比べて電圧が 10 分の 1 程度に減少し、電流は 4～5 桁程度大きい。陰極は白熱するほど加熱され、そこから熱電子が多量に放出されるために放電維持電圧が下がっている。アーク放電では陰極

側の陰極輝点、陽極端の陽極点、およびその間のプラズマ状態のアーキ柱からなる。

【0031】アーキ放電法においてカーボンナノチューブが得られる過程は以下のように考えられる。すなわちアーキ放電で加熱された炭素電極から炭素が蒸発しプラズマ中でイオン化され、その炭素イオン $C^+$ などが陰極に引き寄せられる。陰極では非常に高温になっているためグラファイト化が起こりやすい状況にある。ただし、なぜナノチューブの形状が得られやすいかは現在のところ明確にはなっていない。

【0032】次に、低圧低電離プラズマと高圧高電離プラズマについて説明する。前述のグロー放電は、直流、交流（高周波を含む）ともに低圧低電離プラズマである。低圧低電離プラズマは一般に104パスカル以下の圧力で発生させるプラズマであり、電離度が低く、プラズマ中には電子やイオンの他に多量の中性の電離していないガスが存在する。そして、プラズマ中では非平衡な状態になっており、中性ガス、イオン、電子の順に温度が高くなる。このプラズマ中に基体を設置した場合、基体温度は数100℃から高くても1000℃程度である。

【0033】一方、高電圧電離プラズマにはアーキ放電によるものと、高圧高周波誘導プラズマによる方法があり、電離度は高く、プラズマ中では電子やイオンが熱平衡状態になっている。プラズマ中の中性ガスは低圧低電離プラズマに比べて少ない。この高圧高電離プラズマは一般に104パスカル以上の圧力で発生し、プラズマ中の温度は数1000～2000℃に達する。高圧高周波誘導プラズマの発生は、一般に数MHzの周波数で数10Aの電流を流したコイル中に設置した石英管内で行われる。

【0034】本発明の第1の製造方法では、前者の交流グロー放電が利用される。アーキ放電法では電極棒以外の基体を用いることはほぼ不可能である。また、高圧高周波誘導プラズマではプラズマ中に基体を設置することは高温のためほぼ不可能である。本発明の第1の方法では低圧低電離ガスプラズマ中で炭素や炭化水素などのイオンをつくり、それをプラズマと基体との間に発生するシース電圧により加速、供給することや、成長を始めたカーボンナノチューブ自身に誘導される電流などの効果により、基体表面にカーボンナノチューブを成長させるものである。

【0035】本発明のカーボンナノチューブの第2の製造方法は、反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、(a)基体に、開口を介して外部と連通し、底部に成長核が配置された細孔を設ける工程と、(b)前記細孔の底部にある成長核を起点として、成長方向を該細孔により規制してカーボンナノチューブを成長させる工程と、を有することを特徴とする。

【0036】この第2の製造方法で基体表面に設けられるカーボンナノチューブの成長方向を規制するガイドとしての細孔は、基体としてその表面にアルミニウム層を有するものを用い、このアルミニウム層を陽極酸化処理して細孔を設ける方法や、板材に貫通孔を設けたマスクを基体表面に設置する等の方法によって形成することができる。

【0037】この本発明の第2の方法は、基体上にカーボンナノチューブの成長をガイドする細孔を設け、その細孔底部に成長核を配置した状態で、カーボンナノチューブを成長させる方法であり、基体上に特性の均一なカーボンナノチューブを直接成長させることができる。更に、細孔の方向性やその配置を制御することで、特定の方向に、あるいは特定の間隔で多数のカーボンナノチューブを基体上に直接成長させることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明の第1及び第2の製造方法では、基体表面に設けた成長開始領域または成長核を開始点として利用してカーボンナノチューブを成長させる。このカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核としては、例えば物理的形状や化学的組成をその他の部分と変えるなどの方法によって、他の部分よりもカーボンナノチューブの成長を開始させ易い部分を提供できる領域または核部分として形成されたものであれば良い。

【0039】化学組成の変化によってカーボンナノチューブ成長開始領域を形成する方法としては、例えばカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核として機能し得る組成の部分に基体に形成する方法を挙げることができ、また、物理的形状の変化によってカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核を形成する方法として、例えば、電圧等の集中を可能とする突起構造を設けるなどの方法を好ましいものとして挙げることができる。このように基体上にカーボンナノチューブ成長開始領域を設けておくことによって、アモルファスカーボンやグラファイト状の構造が成長するのを抑制し、かつカーボンナノチューブの成長を効果的に促進させることが可能となる。

【0040】化学組成を変化させたカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核としては、カーボンナノチューブの成長開始をより効果的に誘導可能な部分を形成できるものが利用でき、例えば金属もしくは低抵抗の半導体を好適なものとして挙げることができる。これら金属もしくは低抵抗の半導体としては、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Pd、W、Ptなどの遷移金属、ランタノイド元素及びSiCなどが挙げられる。これらの中では、炭化水素の脱水素反応を促進させることが可能な金属触媒であるFe、Co、Niやそれらを含むインバーなどの合金がより好ましい。

【0041】これらの材料からなるカーボンナノチューブ成長開始領域または成長核を基体上に形成する方法としては、例えば、これらの材料からなる超微粒子を基体上に固定させる方法や、基体の表面にこれらの材料からなる部分を形成する方法等を挙げることができる。

【0042】超微粒子として基体上に固定させる方法としては、超微粒子を基体表面に吹き付ける方法が利用できる。

【0043】なお、これらの材料からなる超微粒子は、例えばガス中蒸発法と呼ばれる一般的な方法によって得ることができる。すなわち、104パスカル程度のアルゴンなどの不活性ガス中で、ルツボなどを用いて金属を加熱蒸発させ、ガス中で超微粒子に成長させる方法である。この発生した超微粒子を直接別のチャンバーにいった基体上に差圧を利用して吹き付けることも可能であるし、また一度超微粒子を回収した後基体上に分散塗布したり吹き付けたりすることも可能である。このような方法以外にも、例えば基体上に超薄膜を成膜してから加熱凝集させることにより超微粒子を得ることも可能である。

【0044】さらに制御された方法として若干のオイルなどのガスが存在するSEM(Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡)などで電子線を基体上に照射することにより、その部分にカーボン超微粒子を成長させることが可能である。この場合ガスを有機金属などの特定な原料に変えることにより、カーボン以外の金属を成長させることも可能である。

【0045】なお、「超微粒子」については以下のような一般的な認識がある。すなわち、小さな粒子を「微粒子」と呼び、これよりも小さなものを「超微粒子」と呼ぶ。「超微粒子」よりもさらに小さく原子の数が数百個程度以下のものを「クラスター」と呼ぶことは広く行われている。しかしながら、それぞれの境は厳密なものではなく、どのような性質に注目して分類するかにより変化する。また、「微粒子」と「超微粒子」を一括して「微粒子」と呼ぶ場合もある。

【0046】「実験物理学講座14 表面・微粒子」(木下是雄 編、共立出版1986年9月1日発行)では次のように記述されている。

【0047】「本稿で微粒子というときにはその直径がだいたい2~3 $\mu$ m程度から10nm程度までとし、特に超微粒子というときには粒径が10nm程度から2~3nm程度までを意味することにする。両者を一括して単に微粒子と書くこともあって決して厳密なものではなく、だいたいの目安である。粒子を構成する原子の数が2個から数十~数百個程度の場合はクラスターと呼ぶ。」(195ページ22~26行目参照)。

【0048】付言すると、新技術開発事業団「林・超微粒子プロジェクト」での「超微粒子」の定義は、粒径の下限はさらに小さく、次のようなものであった。

【0049】「創造科学技術促進制度の“超微粒子プロジェクト”(1981~1986)では、粒子の大きさ(径)がおおよそ1~100nmの範囲のものを“超微粒子”(ultra fine particle)と呼ぶことにした。すると1個の超微粒子はおおよそ100~10<sup>8</sup>個くらいの原子の集合体ということになる。原子の尺度でみれば超微粒子は大~巨大粒子である。」(「超微粒子・創造科学技術」林主税、上田良二、田崎明 編、三田出版1988年2ページ1~4行目参照)「超微粒子よりさらに小さいもの、すなわち原子が数個~数百個で構成される1個の粒子は、普通クラスターと呼ばれる」(同書2ページ12~13行目参照)。

【0050】以上のような一般的な呼び方をふまえて、本明細書において「超微粒子」とは1nm~数 $\mu$ mの範囲の粒径を有する微粒子を指すこととするが、カーボンナノチューブの成長開始領域用の超微粒子の粒径は本発明の方法が実施できる程度であれば特に限定されない。

【0051】更に、超微粒子を用いない方法としては、可視光、紫外線やX線や電子線などの描画によるリソグラフィ技術により、所望の位置に上記の材料からなる表面部分を形成する方法を挙げることができる。

【0052】一方、物理的な形状を変化により、カーボンナノチューブ成長開始領域または成長核として利用し得る突起構造を基体表面に作製する方法としては、FE(Field Emission: 電界放射)の電子源で用いられる製法やSTM(Scanning Tunneling Microscope: 走査型トンネル顕微鏡)の探針の作製に用いられる製法が挙げられる。これには逆テーパを有するレジストの穴の上から金属を斜め蒸着し、穴の部分をリフトオフするスピント法や、針の先端部分になる部所にマスクを付けておきサイドエッチングを行ってからマスクを取り除くエッチング法や、基板の穴になる部分以外の部所にマスクを付けておき異方性エッチングを行って穴を開けてモールドとし、その上から金属を成膜してモールド部分を取り除く転写方法などである。

【0053】以上の方法によって得られるカーボンナノチューブ成長開始領域の代表的構造を図3に示す。図3(a)~(c)は、基体1上にカーボンナノチューブ成長開始領域2が形成された状態を模式的断面図として表したもので、図3(a)は超微粒子を用いて形成された場合、図3(b)はリソグラフィ技術を利用して所定のドット状にパターンニングした金属等の薄膜を用いた場合を、図3(c)は突起構造(頂点が鋭角な場合)を用いた場合をそれぞれ示す。

【0054】本発明の方法に用い得る基体としては、各種金属基板やSiウエハー、石英、ガラス、セラミックス等が挙げられ、本発明の第1及び第2の製造方法では基体に直接カーボンナノチューブを成長できるのでカーボンナノチューブの用途の大幅な拡大を図ることが可能となる。



【0055】カーボンナノチューブの成長方法としては、本発明の第1の製造方法では交流グロー放電により原料となるプラズマを発生させることにより行われ、第2の製造方法では、例えば原料ガスを熱分解する方法が好ましく用いられる。以下、これらの方法についての代表例を説明する。

【0056】本発明の第1の製造方法では、上述した方法により基体の表面に予めカーボンナノチューブ成長開始領域を形成した後、これを内圧を調整可能な反応容器内の所定位置に配置する。

【0057】基体の配置が終了したところで、反応容器内を排気して $10^{-6}$ パスカル程度に減圧にしてから、炭素導入用の原料を含むガスを反応容器内に連続的に導入する。導入速度は、所望とするカーボンナノチューブの構造や成長速度等に応じて適宜選択することができるが、例えば、原料ガスの導入系や反応容器の排気系を調節して、反応容器内の圧力が $10^{-2}$ ～ $10^4$ パスカルの範囲となるように原料ガスを反応容器内に導入するのが好ましい。

【0058】反応容器内に導入する炭素導入用の原料としては、炭素を含む化合物で、反応容器内へガスの状態で導入し得るものが利用可能である。例えば、炭素と水素のみからなるメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素や、その他の元素を含むベンゾニトリル、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素などが挙げられる。これらの中でも好ましい原料は基体の種類や超微粒子などの組成や成長温度や圧力によって若干異なるものの、炭素と水素からなる原料の方が不純物が入りにくくてもよい。またこれらの原料だけでも可能であるが、水素やヘリウムなどを混合して用いた方が好ましい。これらの混合比は、所望とする成長速度等に応じて選択できる。

【0059】原料ガスの反応容器内への導入状態が維持されているところで、交流グロー放電を起してプラズマを発生させて、カーボンナノチューブの成長を基体表面に予め設けたカーボンナノチューブ成長開始領域から開始させる。交流グロー放電としては、高周波(RF)やマイクロ波を用いることが好ましい。この場合、基体が電極を兼用していてもかまわないし、勿論電極とは別にプラズマ中に設置されるような構成としてもよい。

【0060】カーボンナノチューブはプラズマ中に誘起される電流の方向に成長する傾向を示す場合がある。これを積極的に利用して電源にマイクロ波を用い、マイクロ波の空洞共振器中でプラズマを発生させ、空洞共振器中における電流の誘起方向にカーボンナノチューブを成長させることで方向性を制御した成長を行うことができる。この際用い得る空洞共振器としては例えば、同軸共振器、半同軸共振器、円形空洞共振器、方形空洞共振器、ドーナツ形空洞共振器、凹形空洞共振器などが利

用可能である。誘起させる電流の方向は、空洞共振器の形状や使用の際に設定されるモード等によって異なり、所望の成長方向に応じて選択することができる。

【0061】例えば、円形空洞共振器のTE<sub>011</sub>モードでは、図4(a)に示したように電流は円筒の軸を中心にした円周に沿った方向であり、円形空洞共振器のTE<sub>111</sub>モードでは図4(b)に示したように電流は円筒の軸に垂直な方向となる。基体は円形空洞共振器の空間内に設置しても、壁に添うように配置してもかまわない。なお、電流誘起の方向とカーボンナノチューブの成長方向の因果関係は明確でないが、成長にC<sup>+</sup>などのイオンが関わっていることや、カーボンナノチューブの軸方向の電気伝導率が大いこと、チューブ先端に電界が集中し易いことなどの複合的な原因が考えられる。

【0062】なお、基体温度は、例えば400～900℃の範囲から選択することができ、最適温度はガス種、ガス圧、成長開始領域の組成等に応じて設定すると良い。

【0063】交流グロー放電としてマイクロ波を用いた装置の一例を図5に示す。11は反応容器としての円形空洞共振器、12は石英のマイクロ波導入窓、1は基体である。14はマイクロ波を吸収しない、あるいはほとんど吸収しない基体ホルダー、15はマイクロ波発振器、16はアイソレーター、17はマッチング及び検知器である。18はガス導入系で、19はロータリーポンプとターボポンプからなる排気系である。このほかに、図示していないが、導波管、基体の温度モニター、真空計及びそのモニター、圧力調整バルブ、ガス流量計などが設置されている。また、円形空洞共振器内でマッチングをネジにより調整できるようにしてある。

【0064】この装置においては、まず基体ホルダー14に基体1を設置した後反応容器11内を所定の圧力、例えば $10^{-6}$ パスカル程度まで排気する。その後原料ガス(例えばエチレン)と、必要に応じて希釈または成長促進用のガス(例えばヘリウム、水素ガスなど)を反応容器内に導入する。導入後の反応容器11内での各ガスの圧力を所定の値に調整した段階で、マイクロ波を発振する。このときの反応容器11内の圧力は、例えば $10^{-2}$ ～ $10^4$ パスカルの範囲から選択することができる。

なお、反応容器内の圧力はガスの流量と排気系の排気量により調節することができる。ここでマッチングを調節して反応容器11内にプラズマを発生させ、所定時間保持してカーボンナノチューブを成長させる。そしてマイクロ波の発振を終了してプラズマを止め、ガス供給を遮断した後真空引きし、窒素リークしてから基体1を大気中に取り出す。

【0065】一方、交流グロー放電を高周波として行う場合には、高周波発生用の電極としては、所望とする交流グロー放電を発生させることが可能で、かつカーボンナノチューブの成長を妨げないものであれば特に制限な

く利用可能である。その際、基体の、少なくともカーボンナノチューブ成長開始領域を配置した面が電極となるように基体の材質や構造を選択して用いることができる。電極間距離は用いるガスおよび圧力等に依存するが、数cm以下で、放電が可能な間隔とするのが好ましい。またカーボンナノチューブの成長方向を特定の方向に揃えるには、電極間に印加される平均の電界強度は50V/cm以上であることが有効である。なお、この平均電界強度の上限は、電極構造、ガス種、ガス圧などに応じて設定可能であるが、例えば約10kV/cm程度とすることができる。

【0066】なお、上述したとおり電界の方向とカーボンナノチューブの成長方向の因果関係は明確ではないが、高周波を用いる場合にも、成長に $C^+$ などのイオンが関わっていることや、カーボンナノチューブの軸方向の電気伝導率が大いこと、チューブの先端に電界が集中しやすいことなどの複合的な原因が考えられる。

【0067】図6に高周波を用いてカーボンナノチューブを成長させる装置の一例を示す。図6において、21は反応容器、22は対向電極、1は基体である。24は基体1の加熱用のヒーターを内蔵する基体ホルダーで、基体1自体を電極として機能させるのに必要な構造を有する。25はグロー放電発生用のRF電源でマッチングボックスと一体となっている。26はガス導入系、27はロータリーポンプとターボポンプからなる排気系である。更に、図示していないが、基体の温度モニター、真空計およびそのモニター、圧力調整バルブ、ガス流量計などが設置されている。更に、電極間の距離は導入するガスの種類や圧力、投入電力に応じて数mm~100mmまでの範囲で可変に調節できるようにしてある。なお、対向電極22や基体ホルダー24はスパッタリングによる不純物の混入を避けるため、例えばカーボン製にしてある。

【0068】この装置におけるカーボンナノチューブの製造は例えば以下のようにして行うことができる。まず、反応容器21内の基体ホルダー24に基体1をセットしてから排気系27により反応容器21内を所定の圧力まで（例えば $10^{-6}$ パスカルまで）排気した後、基体ホルダー24を600℃に加熱し、原料ガス（例えばアセチレン）と、必要に応じて水素や不活性ガス（ヘリウム等）を導入する。ガス導入開始後の反応容器21内の総圧力や原料ガスの分圧は所望とする反応速度等に応じて選択されるが、総圧力は例えば500パスカルとすることができる。なお、反応容器内の圧力はガスの流量と排気ラインでの排気量により調節することができる。

【0069】反応容器21内に所定の圧力が安定して得られたところで、電極間にRF電力を印加してプラズマを発生させて基体1上でのカーボンナノチューブを形成を行う。所定時間この状態を維持した後、電圧印加を終了しプラズマを止め、ガス供給を遮断した後、反応容器

21内を真空排気し、基体1の温度を室温にしてから窒素リークして基体1を大気中に取り出す。

【0070】以上説明した本発明の方法によれば、数nm~サブミクロンの直径を有し、長さ10nm~数10μmの長さのカーボンナノチューブを得ることができる。しかも、チューブの片側、すなわち基体側は既に基体と結合しているので電界電子放出やSTMなどの探針やマイクロマシンの振動子などのナノチューブの片側だけ接合して用いる応用には特に都合がよい。もちろん両側接合や複数の電極を接合させる場合にも応用できる。また表面処理などの基体表面の改質、例えば表面の不活性化処理や高強度化処理としても利用可能である。

【0071】次に、本発明の第2の製造方法について説明する。本発明の第2の方法の一例を図7に示す。この方法では、まず、図7(a)及び(b)に示すように基体1の表層部に細孔形成層1aを設ける。なお、基体の表層部自体が細孔形成可能な材料からなる場合には基体をそのまま用いてその表層を細孔形成層として利用することができる。次に、図7(c)に示すように基体表層の細孔形成層1aに細孔3を形成する。こうして形成された細孔3の底部に図7(d)に示すように成長核2を配置してから、この成長核2を始点としてカーボンナノチューブ4を成長させる（図7(e)参照）。

【0072】この方法における細孔としては、例えば陽極酸化アルミナ層中に形成される細孔を好ましいものとして利用できる。この陽極酸化アルミナ層の形成は、例えば、固体物理1996年5月号57頁に益田に開示された方法などに従って実施することができる。

【0073】例えば、基体表層のA1層の表面を電解研磨し、これを陽極として適当な濃度の酸水溶液（例えば3Mシュウ酸水溶液）に陰極と共に浸し、溶液の温度を陽極酸化に必要な温度、例えば17℃に安定させてから電圧をこれらの電極間に印加して所定の時間保持する。このような処理により膜に垂直（膜厚方向）でかつほぼ等間隔に微細な細孔を有する陽極酸化膜を得ることができる。この細孔の直径は5~200nm程度であり、その径や深さは溶液の濃度や温度、印加電圧や時間などによって制御することができる。なお、このアルミニウム層の陽極酸化による細孔形成は、その後の成長核の形成を、成長核を形成し得る金属のイオンを含む酸性水溶液中での電解析出処理によって効率良く行うことを可能とするという利点もある。

【0074】細孔形成層としてのA1層の層厚は、その陽極酸化層中に得られる細孔の大きさや深さなどに応じて設定することができ、例えば0.1~10μmとすることができる。基材上にA1層を設ける場合は、真空蒸着やスパッタリングなどの方法が利用できる。

【0075】この方法におけるカーボンナノチューブの成長には、例えば基体を原料ガス（必要に応じて希釈ガス、成長促進ガスを含む）の雰囲気中で加熱する方法を

好適に用いることができる。原料ガスとしては先に本発明の第1の製造方法の説明において例示した炭素を含む化合物のガスを用いることができる。成長促進ガスとしては、成長の促進作用を有するものを原料ガスの種類、反応温度、成長核の組成などに応じて選択して用いることができ、そのようなものとしては例えば水素を挙げることができる。また、希釈ガスは成長が速過ぎる場合や、原料ガスの毒性や爆発性を緩和する場合に有効であり、そのような作用を有するものを原料ガスの種類、反応温度、成長核の組成などに応じて選択して用いることができる。この希釈ガスとしては例えば、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスを挙げることができる。

【0076】このようなカーボンナノチューブの成長を行わせる装置の一例を図8に示す。この装置は、反応容器31に、ガス導入管34、35、ガス排気ライン36、基体1を加熱するための赤外線ランプ37、集光ミラー38、基体設置用の基体ホルダー33等が配置されたを配置した構成を有する。基体ホルダー33は赤外線吸収板からなり、そこへの赤外線ランプ37からの赤外線の照射で熱を発生し、基体ホルダー33に設置された基体1を加熱できるようになっている。ガス導入管34はエチレン等の原料ガスを導入する管であり、基体32付近での原料ガス濃度が均一となるように配置されているのが好ましい。ガス導入管35は水素等の反応促進ガスやヘリウム等の希釈ガスなどを導入する管であり、赤外線透過窓が原料ガスの分解で曇ることの防止にも役立つ。ガス排気ライン36はターボ分子ポンプやロータリーポンプに接続されて、反応容器内を排気できるようになっている。また、赤外線ランプ33からの赤外線は集光ミラー38で集められ、基体1に効率良く照射されるようになっている。なお、図示を省略しているが、容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対などが組み込まれ、これらを利用して容器内の圧力や基体温度が制御される。なお、基体の加熱方式は、図示した例に限定されず、反応容器全体を加熱する電気炉型のものなど所望に応じて変更できる。

【0077】この装置でのカーボンナノチューブの製造は、まず、基体32として表面に細孔を有する基体を設置し、排気ライン36から反応容器32内を排気し、必要に応じてガス導入管35から成長促進ガスまたは希釈ガスを所定の流量で導入して反応容器32内を所定の圧力に維持した段階で、赤外線ランプ33を点灯して基体1の温度を所定の温度に昇温させる。基体32の温度（例えば700℃）が安定したところで、ガス導入管34から原料ガスを所定の流量で導入して基体32の表面にある細孔内に、その底部にある成長核からカーボンナノチューブを成長させる。この時の反応容器32内の圧力は10<sup>0</sup>~10<sup>5</sup>パスカルの範囲とするのが好ましい。なお、反応容器内の圧力はガスの流量と排気ラインでの排気量により調節することができる。

【0078】所望とする成長度が得られたところで、赤外線ランプを消し、ガスの供給を遮断した後、基体温度を室温にしてから、窒素リークして基体1を大気中に取り出す。

【0079】得られるカーボンナノチューブは細孔の形状を反映して基体と垂直方向になり、またその間隔も細孔の分布を反映したものとなる。また、カーボンナノチューブの径は細孔の径や成長核の径にほぼ依存する。図7の例では細孔形成層1aを基体1a上に設けて使用する場合について説明したが、基体1の表層をそのまま細孔形成層1aとして利用する例を図9に示す。

【0080】カーボンナノチューブの成長度は成長（反応）時間、原料ガスの反応容器内での濃度等によって制御可能であり、例えば図7（e）に示すように細孔からはみ出した状態に、あるいは図9（e）に示すように細孔内の途中で成長が止まった状態にすることができる。なお、図9（e）に示す細孔途中までの成長の場合、斜入射の蒸着法などにより細孔を有する層の表面に電極を設けることができる。

【0081】この方法で得られるカーボンナノチューブは数nm~サブミクロンの直径を有し、長さは数10nm~数10μmになる。また、細孔の形状を反映できるので、カーボンナノチューブの間隔が制御でき、また成長方向も基体と垂直としたりすることができる。更に、チューブの片側、すなわち基体側は既に基体と結合しているので電界電子放出やSTMなどの探針やマイクロシンの振動子などのカーボンナノチューブの片側だけ接合して用いる応用には特に都合がよい。もちろん両側接合や複数の電極を接合させる場合にも応用できる。また表面処理などの基体表面の改質、例えば表面の不活性化処理や高強度化処理としても利用可能である。

【0082】次に、本発明の第2の製造方法における他の例について説明する。この方法では、カーボンナノチューブの成長方向を規制するガイドとしての機能を有する細孔を設けたマスクを使用する。この方法における細孔底部に配置する成長核は、マスクの基体表面への設置前に行ってもよいし、設置後に行ってもよい。前者の例を図10に示す。この方法では、まず基体1上に成長核2が設けられる。この成長核としては先に述べたのもが利用できるが、なかでも超微粒子、特に数nm~数nmの粒径を有する超微粒子が好ましい。成長核として金属超微粒子を用いる場合、ガス中蒸発法などで作成した超微粒子を基体表面に付着させる方法、金属超薄膜を蒸着してから還元雰囲気中で300~1000℃でアニールすることにより作成することができる。

【0083】ここで基体1の成長核2を設けた面に、カーボンナノチューブの成長をガイドする細孔3を有するマスク5を設置する。マスク5は、必要に応じて接着等で仮止めして基体1の所定面に載置する。このマスク5としては、ガイドとして利用可能である微細な貫通孔3

を有するものであればかまわないが、径（直径）が1～1000nmの細孔の多数が、径と同定度か、あるいは径の数倍以上の間隔で配置されたマスクを好ましく利用することができる。このマスク5の形成には先に述べたアルミニウムの陽極酸化による方法が好適に利用して得る。すなわち、このマスクの形成の場合、アルミニウム板の陽極酸化で形成される陽極酸化膜中に細孔を得ることができ、そこから下地のアルミニウムからなる部分を化学的あるいは物理的な手段で除去し、さらに、細孔の底部を形成しているアルミナ層をエッチング等の方法により除去する。

【0084】陽極酸化法の他にも、高エネルギー粒子の飛跡を選択的にエッチングすることにより細孔を得るラックエッチング法（例えばB. E. FisherらによりReviews of Modern Physics, Vol. 55, No. 4 (1983)に詳しく記述されている）や、半導体製造技術を利用したリソグラフィ法などを利用しても勿論かまわない。ただし、製造コストや細孔の間隔の制御性などを考慮するとアルミニウムの陽極酸化が優れている。

【0085】このようなマスク5を基体1の成長核2を配置した面に載置して、カーボンナノチューブを成長させるための反応容器内に配置して所定の処理を行うことで、マスク5の有する細孔3の底部に位置する成長核2から細孔3をガイドとしてカーボンナノチューブを成長させることができる。このカーボンナノチューブの成長には、種々の方法が利用でき、例えば図8で説明した装置を用いた方法が利用できる。成長後にマスク5を取り外すと、図のようにマスク5の細孔3を反映して、基体1と垂直方向に成長したカーボンナノチューブ4が得られる。

【0086】次に、マスクの設置後に成長核を形成する方法についてその一例を図11に示す。この方法ではまず基体1上にマスク5を、必要に応じて接着剤等で仮止めして設置する。そこでこの基体1を例えば真空蒸着装置内に設置して、Ni、Fe、Co等を1～10nm程度抵抗加熱法により成膜すると図11(b)の様な状態を得ることができる。ここでは、細孔3底部に蒸着された金属は微粒子状となっているのでこれを成長核2として利用することができる。ここで基体1を真空中、もしくは水素と不活性ガスの混合ガス中で300～1000℃でアニールするすることで、成長核をより小さな凝集体に集約したり、基体の結晶面を反映するように結晶化したりすることも有効である。

【0087】この状態で上記の例と同様にカーボンナノチューブを成長させることで、マスク5の有する細孔3にガイドされた方向性及び配置状態のカーボンナノチューブ4を得ることができる。この場合、マスク5上の金属薄膜6をそのまま残した状態でカーボンナノチューブの成長を行うと、金属薄膜6上にはカーボン膜7が

成長する。すなわち、マスク5上の金属薄膜6は連続的な被膜を形成しておりカーボンナノチューブの成長核または成長領域を形成するものではないのでそこからのカーボンナノチューブの成長はない。

【0088】成長後にマスク5を取り外すと、図11(d)のようにマスク5の細孔3を反映して、基体1と垂直方向に成長したカーボンナノチューブ4が得られる。この方法では、各細孔により確実に成長核を配置できるので、カーボンナノチューブが形成されない細孔が生じることを効果的に防止、あるいはそのような細孔の数を大幅に低減させることができる。

【0089】この方法で得られるカーボンナノチューブは数nm～サブミクロンの直径を有し、長さは数10nm～数10μmになる。また、細孔の形状を反映できるので、カーボンナノチューブの間隔が制御でき、また成長方向も基体と垂直としたりすることができる。更に、チューブの片側、すなわち基体側は既に基体と結合しているので電界電子放出やSTMなどの探針やマイクロマシンの振動子などのカーボンナノチューブの片側だけ接合して用いる応用には特に都合がよい。もちろん両側接合や複数の電極を接合させる場合にも応用できる。また表面処理などの基体表面の改質、例えば表面の不活性化処理や高強度化処理としても利用可能である。

【0090】

【実施例】以下に実施例等により挙げて、本発明をさらに詳しく記述する。

実施例1

まず、石英基板の所定面に、直径約20nmのFeNi合金(Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)の超微粒子を、1μm角に数個～数10個程度の分散状態となるように加熱処理によって分散させ、図5に示す構造の装置のホルダー14上の所定位置に設置し、反応容器11内を10<sup>-6</sup>パスカルまで排気系19により排気した。次に、基板の温度を500℃として、エチレンガス、ヘリウムガス及び水素ガスをガス導入系18から導入し、これらのガスの総圧力を10パスカル、エチレンの分圧を1パスカル、水素の分圧を10パスカルとした。この状態でマイクロ波発振器からマイクロ波(200W)を発振させ、マッチングを調節して反応容器11内にプラズマを発生させ、30分間保持した。そしてマイクロ波の発振を終了してプラズマを止め、ガス供給を遮断した後排気系19により真空引きし、窒素リークしてから基板を大気中に取り出した。取り出した石英基板の表面をFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡)にて観察したところ、基板を空洞共振器の中央に、その超微粒子分散面を電流誘起方向と垂直方向に設置した場合では図12図(a)に示すような直径数10～数100nmのカーボンナノチューブが基板表面にチューブの片側が接合した状態で基板からやや垂直方向に成長しており、空洞共振器中で基板の超微粒子

分散面を電流誘起方向と平行方向に設置した場合では図12(b)に示すようにカーボンナノチューブが基板におおむね平行方向に成長していた。また、基板の石英には若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長に比べれば微量であった。

#### 【0091】実施例2

石英基板の表面上に、Ni、Fe、Co、FeNi (Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)、NiCo (Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)、Au及びAgのうちのいずれか1種からなる超微粒子を1μm角に数個～数10個程度分散したものを基体として用意した。次に、これらの基板を個々に用いて図5の装置によるカーボンナノチューブの製造を行った。すなわち、予め超微粒子を付与した基板を、図5に示す装置のホルダー上14に設置した。そして反応容器11を10<sup>-6</sup>パスカルまで排気した後ホルダー14を600℃に加熱し、原料ガスであるベンゼンに、ヘリウムと水素を混合した混合ガスを導入した。導入後の総圧力は10パスカルとして、ベンゼンの分圧は0.1パスカル、水素の分圧は1パスカルにした。そしてマイクロ波発振器15からマイクロ波(200W)を発振させ、マッチングを調節して反応容器11内にプラズマを発生させ、60分間保持した。そしてマイクロ波の発振を終了してプラズマを止め、ガス供給を遮断した後排気系19により真空引きし、窒素リークしてから基板を大気中に取り出した。取り出した石英基板の表面をFE-SEMにより観察したところ、Ni、Fe、Co、FeNi及びNiCoの超微粒子を分散した石英基板上では図12(a)に示すような直径数10～数100nmのカーボンナノチューブが基板表面からやや垂直方向に成長していた。このとき石英基板には若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたが、カーボンナノチューブの成長に比べれば微量であった。一方、Auからなる微粒子またはAgからなる微粒子を用いた場合には、若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたがカーボンナノチューブの成長はほとんど認められなかった。

#### 【0092】実施例3

次に、リソグラフィー技術などを用いてカーボンナノチューブの成長部分を作製した実施例について説明する。

【0093】まず、以下の3種の基板を用意した。

(1) 石英基板上にTiを薄く成膜(膜厚20nm)した上にPtをスパッタ法により成膜(膜厚40nm)した。さらにその上に10nmの膜厚のNiを成膜し、このNi薄膜層を、電子線リソグラフィー法および一般の露光法により約50nm～10μm角のドット状(各ドットの間隔:ドット径の10倍程度)に加工した。

(2) Pt薄膜(膜厚40nm)を形成した石英基板の表面に、若干のカーボンソース(CH<sub>4</sub>またはオイル)がある雰囲気の中で、基板の一部に電子線を当てることにより数10nm角のカーボンのドット(各ドットの間隔:ドット径の10倍程度)を形成した。

(3) 石英基板上に約10nmの膜厚のNi膜を成膜し、これを真空中で1000℃に加熱してNi膜を凝集させて超微粒子状に変化させた。

【0094】こうして得られた基板をそれぞれ個々に図6に示す装置のホルダー24に設置し、反応容器21内を排気系27で10<sup>-6</sup>パスカルまで排気した後、ホルダー24を300℃に加熱し、原料ガスであるアセチレンに加えて、ヘリウムと水素をガス導入系26から導入した。反応容器21内のガス圧を総圧力を50パスカル、アセチレンの分圧を5パスカル、ヘリウムの分圧を40パスカルとなるように調整し、基板1と対向電極22の間にFR電力(300W)を印加してプラズマを発生させて30分間保持した。なお、電極間距離は20mmに調節した。反応終了後、電圧印加を終了し、プラズマを止め、ガス供給を遮断した後真空排気し、基板を室温にしてから窒素リークして大気中に取り出した。

【0095】取り出した石英基板の表面をFE-SEMにより観察したところ、上記の3種の基板のいずれにおいても、図12(a)に示すような直径数10～数100nmのカーボンナノチューブが基板からやや垂直方向に成長していた。このとき基板の他の部分には若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたが、カーボンナノチューブの成長に比べれば微量であった。

#### 【0096】実施例4

次に、リソグラフィー技術などを用いて針状の成長部分を作製した実施例について説明する。

【0097】まず、石英基板上にTiを薄く成膜(膜厚20nm)した上にPtをスパッタ法により成膜(膜厚40nm)した。その上にレジスト(商品名:RD2000;日立化成(株))を塗布し、金属薄膜のパターニング用の通常のリソグラフィー法により直径数μmの逆テーパを有する穴を開けた。この上から斜入射法によりCoを成膜し、その後レジストを取り除くことにより図3(c)に示したような円錐状のCo突起構造を基板表面に作製した。

【0098】この基板を基板1として図6に示す装置のホルダー24に設置し、反応容器21内を排気系27で10<sup>-6</sup>パスカルまで排気した後、ホルダー24を600℃に加熱し、原料ガスであるベンゼンと水素をガス導入系26から導入した。反応容器21内のガス圧を総圧力を5パスカル、ベンゼンの分圧を0.5パスカルとなるように調整し、基板1と対向電極22の間にFR電力

(300W)を印加してプラズマを発生させて60分間保持した。なお、電極間距離は20mmに調節した。反応終了後、電圧印加を終了し、プラズマを止め、ガス供給を遮断した後真空排気し、基板を室温にしてから窒素リークして大気中に取り出した。

【0099】取り出した石英基板の表面をFE-SEMにより観察したところ、図12(a)に示すような直径数100nmのカーボンナノチューブが基板からほぼ垂

直に成長していた。このとき基板 Pt 膜上に若干のアモルファスカーボンの堆積が見られたが、カーボンナノチューブの成長に比べれば微量であった。

#### 【0100】実施例5

次に、実施例1と同じ図5の装置により、各種ガスを用いてカーボンナノチューブを作製した。

【0101】実施例1と同様に石英の基板上にF e N i の超微粒子を1  $\mu$ m角に数個~数10個程度分散し、図

表1

| 原料ガス<br>No. | ガスA     | ガスB   |
|-------------|---------|---|
| 1           | アセトン    | アルゴン  |
| 2           | エタノール   | ネオン   |
| 3           | ベンゾニトリル | 窒素  |
| 4           | メタン     | なし  |
| 5           | エタン     | 水素  |
| 6           | エチレン    | 水素  |
| 7           | アセチレン   | 水素+ヘリウム<br>(混合分圧、<br>H <sub>2</sub> :He=1:10) |
| 8           | ベンゼン    | 水素  |
| 9           | シクロヘキサン | ヘリウム  |
| 10          | ヘキサン    | 水素  |

所定の圧力に達したところで、マイクロ波(200W)を発振させ、マッチングを調整して反応容器11内にプラズマを発生させ、30分間保持した。なお、基板温度は600℃とした。そしてマイクロ波の発振を終了してプラズマを止め、ガス供給を遮断した後排気系19により真空引きし、窒素リークしてから基板を大気中に取り出した。取り出した石英基板の表面をF E - S E Mにより観察した。その結果、上記のどのガスでも、図12(a)に示すような直径数10~数100nmのカーボンナノチューブが基板に成長していたが、なかでも原料ガスNo. 5~10においてカーボンナノチューブが細く、軸に平行な網目構造がきれいに得られ、また石英基板上的アモルファスカーボンの堆積が少なかった。

#### 【0103】実施例6

(細孔の作成) 表面を電解研磨した厚み0.5mmのア

ルミニウム板を陽極とし、3Mシュウ酸水溶液に陰極とともに浸し、溶液を17℃に安定化させてから40Vの電圧を印加して10時間保持して陽極酸化膜を形成させた。次にこの板を6重量%のリン酸と1.8重量%のクロム酸を含む水溶液に14時間浸して、一度形成した陽極酸化膜(アルミナ層)を取り除いた。その後、この板を再度3Mシュウ酸水溶液に陰極とともに浸し、溶液を17℃に安定化させてから40Vの電圧を印加して5分間保持した後、液から取り出して洗浄し、表面に細孔を有する基板を得た。

#### 【0102】

【表1】

(成長核の作製) 上記の操作で得た細孔を表面に有する基板を、C o S O<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>Oを5重量%及びH<sub>3</sub>B O<sub>3</sub>を2重量%含む電着用水溶液中で鉛の対向電極と共に浸して、50Hz、15Vの交流電圧を1分間印加した。その結果、基板に設けられた細孔の底部にC o の超微粒子

が析出した。この超微粒子の径は数10 nmであった。

(カーボンナノチューブの成長) 上記の操作で得た底部にCo超微粒子が配置された細孔を表面に有する基板を、図8に示す装置のホルダー33の所定位置に設置し、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50 sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を600℃にした。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍希釈したエチレンガスを50 sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気を継続し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0104】取り出した基板の表面をFE-SEMにより観察したところ、図7(e)に模式的に示したように基板表面の細孔内から細孔外に向けてカーボンナノチューブの成長していた。このときカーボンナノチューブの直径は数10 nmであり、基板細孔内の底部に一方の端部を接合した状態で細孔に沿って基板の厚さ方向に垂直な方向に成長したものであった。すなわち、成長核や細孔の形状を反映して、均一の形状で垂直方向に揃った多数のカーボンナノチューブが細孔の配置状態に対応した間隔で位置する構造のカーボンナノチューブの膜が得られた。

#### 【0105】実施例7

実施例6と同様にして基板としてのアルミニウム板に陽極酸化により細孔の形成を行った後、以下の組成の電着用水溶液をそれぞれ個々に用いて異なる材料からなる成長核を細孔の底部に配置した基板を5種用意した。なお、成長核の形成条件は電着用水溶液の組成が異なる以外は実施例6と同様である。

水溶液No. 1 (形成される成長核Fe微粒子) :

FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 5重量%

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2重量%

水溶液No. 2 (形成される成長核Co微粒子) :

CoSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 5重量%

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2重量%

水溶液No. 3 (形成される成長核Ni微粒子) :

NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O 5重量%

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2重量%

水溶液No. 4 (形成される成長核FeNi微粒子) :

NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O 2重量%

FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 2重量%

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2重量%

水溶液No. 5 (形成される成長核Sn微粒子) :

SnSO<sub>4</sub> 5重量%

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2重量%

以上の成長核の材質の異なる基板を個々に図8に示した装置のホルダー33の所定位置に設置して以下の条件でカーボンナノチューブを成長させた。すなわち、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50 sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を400~600℃の範囲内で所定の温度に設定した。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍に希釈したアセチレンガスを50 sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして60分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出し、その表面をFE-SEMで観察した。その結果、Fe、Co、NiまたはFeNiを成長核として用いた場合にはカーボンナノチューブの成長が確認されたが、Snを成長核とした場合はカーボンナノチューブの成長は観察されなかった。また、成長核がNi、CoまたはFeである場合において、直線的で細いより良質のカーボンナノチューブが得られていた。

#### 【0106】実施例8

厚み0.5 mmのPt基板の表面に常法によりアルミニウムを3 μmの厚さで成膜して基板を得た。次にこの基板のアルミニウム膜に実施例1と同様にして細孔を形成した。更に、NiSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oを5重量%、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を2重量%含む電着用水溶液を用いて実施例1と同様の条件で成長核を形成させた。成長核として形成されたNi微粒子の直径は数10 nmであった。

【0107】次に、基板を図8に示した装置のホルダー33の所定位置に設置してから排気ライン36で反応容器31内を排気し、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50 sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を500℃に設定した。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍に希釈したアセチレンガスを50 sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0108】次に、この基板を蒸着装置に入れ、Alを抵抗加熱により斜入射で約100 nm成膜して表面電極を形成し、図9(e)に示す構造を得た。これを真空評価装置内に設置し、基板をアースにし、基板表面に形成した表面電極(図9(e)では5で表示)をグリッドとし、更に基板上部から10 mm離れた箇所にアノードを設け、アノードに1 kVの電圧を印加した状態で、グリ

ッドに正の電圧を印加していったところ、150Vで基板のカーボンナノチューブからアノードへの良好な電子放出が確認できた。

#### 【0109】実施例9

(成長核の形成) 基板として清浄したSiウエハーを用い、抵抗加熱装置によりFeを2.5nmの厚さに蒸着させた。これを水素4容量%、ヘリウム96容量%の雰囲気中で800℃で3分間アニールすると、Siウエハーの表面には粒径5~100nmのFeの超微粒子がかなり高密度に分散された状態が得られた。

(マスクの作製) 厚み0.5mmの電解研磨したアルミニウム板を陽極とし、3Mシュウ酸水溶液に陰極とともに浸し、溶液を17℃に安定化させてから40Vの電圧を印加して10時間保持した。こうして一度アルミニウム基板の表面に形成された陽極酸化膜を、60℃に保持した6重量%のリン酸と1.8重量%のクロム酸を含む水溶液に14時間浸して取り除き、再度3Mシュウ酸水溶液に陰極と共に浸し、溶液を17℃に安定化させてから40Vの電圧を印加して5分間保持した。この操作によって基板表面に細孔を有する陽極酸化膜(アルミナ層)を得た。

【0110】次に、細孔の存在する基体を飽和HgCl<sub>2</sub>水溶液中に浸して下部のアルミニウムからなる部分を剥離した。そして更に30℃に保持した5重量%のリン酸水溶液中で1時間保持してアルミナ層の細孔底部を溶解して細孔を貫通させてマスクを得た。

(カーボンナノチューブの成長) 上記の操作で得られた基板のFe超微粒子が分散している表面に上述した構成のマスクを載せ、角をペーストで固定した。これを図8に示す装置のホルダー33の所定位置に設置し、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を700℃にした。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍希釈したエチレンガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0111】取り出した基板上のマスク表面をFE-SEMで観察したところ、マスク細孔内にカーボンナノチューブが成長しているのが確認された。更に、マスクを取り外して基板表面を観察したところ、直径数10nmのカーボンナノチューブが基板にチューブの片側を接合させた状態で基板の成長核から垂直方向に成長していた。基板上のマスクの細孔部分に対応しない部分でのカーボンナノチューブの成長は見られなかった。すなわち、マスクにおける細孔の配置状態を反映して均一の形

状で基板に対して垂直方向に成長し、規定された間隔を持って配置された多数のカーボンナノチューブからなる膜が得られた。

#### 【0112】実施例10

実施例9と同様にして作製したマスクを、Siウエハー上に設置し、マスクの角をペーストで固定した。そして基板を蒸着装置に入れ、Niを抵抗加熱によりマスク上方からウエハーに垂直に約5nm蒸着した。この操作によって、マスク上面にはNiの薄膜が形成され、マスクの細孔底部には微粒子状のNi膜が形成された。

【0113】これを、図8に示す装置のホルダー33の所定位置に設置し、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘリウムで10倍希釈した水素ガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を500℃にした。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍希釈したアセチレンガスを50sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして60分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてから窒素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0114】取り出した基板上のマスク表面をFE-SEMで観察したところ、マスク細孔内にカーボンナノチューブが成長しているのが確認された。また、マスクの表面にはカーボン膜の形成が観察された。更に、マスクを取り外すと、直径数10nmのカーボンナノチューブが基板表面にチューブの片側を接合させた状態で基板表面に形成したNi成長核から垂直な方向に成長していた。また、実施例9と比較して、カーボンナノチューブの成長の抜けは少なく、細孔の利用効率を更に上昇させることができた。これは、マスクを基板上に載置してから成長核を形成する方が、各細孔内へのより均一な成長核の配置が可能となるためと考えられる。すなわち、マスクにおける細孔の配置状態を反映して均一の形状で基板に対して垂直方向に成長し、規定された間隔を持って配置された多数のカーボンナノチューブからなる膜が得られた。

#### 【0115】実施例11

実施例9と同様にして作製したマスクを、Siウエハー上に設置し、マスクの角をペーストで固定した。そしてこの基板のマスクを載置した面に対してRFスパッタ法により表2に示した材質からなる薄膜を5nmの厚さに成膜し、成長核の材質の異なる基板を5種作製した。

【0116】これらの基板をそれぞれ個々に用いて以下の操作によるカーボンナノチューブの成長を行った。

【0117】まず、マスク付の基板を、図8に示す装置のホルダー33の所定位置に設置し、排気ライン36で反応容器31内を排気してから、ガス導入管35からヘ



リウムで10倍希釈した水素ガスを50 sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を500パスカルにした。そして、赤外線ランプ37を点燈して基板温度を300～1200℃の範囲の所定の温度にした。温度が安定した後、ガス導入管34からヘリウムで10倍希釈したエチレングスとアセチレングス（混合比、1：1）を50 sccmの流量で導入して反応容器31内の圧力を1000パスカルにして60分間保持した。そして、赤外線ランプを消して、ガス導入管34、35からのガスの供給を遮断した後、排気し、基板温度を室温にしてか

表 2

| 試料番号 | 成長核形成材料           | 最適成長温度 (℃) | 特性 |
|------|-------------------|------------|----|
| 1    | Fe                | 700        | ◎  |
| 2    | Co                | 900        | ○  |
| 3    | Ni                | 500        | ◎  |
| 4    | FeNi<br>(合金比、1：1) | 500        | ○  |
| 5    | Pt                | 1200       | △  |

## 【0120】

【発明の効果】本発明の第1の製造方法によれば、比較的低い基板温度で、基体に直接カーボンナノチューブを形成することができ、基体の材質の選択の幅を広げることが可能となる。更に、特性が均一で、成長の方向性がより改善されたカーボンナノチューブを製造することが可能となる。

【0121】更に、本発明の第2の製造方法によれば、均一な特性で成長方向が所定の方向に揃えられたカーボンナノチューブを基体上に直接形成することが可能となる。

【0122】また、本発明によれば、精製処理の不要なカーボンナノチューブを提供することができる。更に、本発明によって得られるカーボンナノチューブは、基体にその一端が結合した状態で提供され、しかも基体を電極として機能可能な材質で形成できるので、これをそのまま電子機能材料として利用可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】カーボンファイバー及びカーボンナノチューブの構造を模式的に示す図であり、(a)は等方的なカーボンファイバーの繊維軸方向での断面図、(b)は触媒を用いた熱分解、気相成長法で得られるカーボンファイバーの繊維軸方向での断面図、(c)はカーボンナノチューブの繊維軸方向での断面図、(d)はマルチコアカーボンナノチューブの繊維軸に垂直な方向での断面図である。

【図2】グロー放電とアーク放電における電流、電圧の相關図である。

【図3】基体表面に形成したカーボンナノチューブの成

ら空素リークしてから大気中に基板を取り出した。

【0118】取り出した基板上のマスク表面をFE-SEMで観察したところ、各成長核におけるカーボンナノチューブの最適成長温度は表2のようになった。また、カーボンナノチューブの特性を直線で細い方が良いという条件で評価した結果も表1に示した。これからわかるように、Ni、CoまたはFeからなる成長核では、低温での良質のカーボンナノチューブが得られた。

## 【0119】

【表2】

長開始領域の構造を示す図であり、(a)は超微粒子を表面分散させて得た成長開始領域を示す図、(b)は金属の微小領域で形成した成長開始領域を示す図、(c)は針状の突起からなる成長開始領域を示す図である。

【図4】マイクロ波の円形空洞共振器の電流誘導方向の概略図であり、(a)はT<sub>011</sub>モードの断面図、(b)はT<sub>111</sub>モードの断面図である。

【図5】マイクロ波を用いたカーボンナノチューブ製造装置の一例を示す図である。

【図6】RFを用いたカーボンナノチューブ製造装置の一例を示す図である。

【図7】(a)～(e)は、表面に細孔を設けた基体を用いたカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【図8】赤外線照射によって基体を加熱する方式を用いたカーボンナノチューブ製造装置の一例を示す図である。

【図9】(a)～(e)は、表面に細孔を設けた基体を用いたカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【図10】(a)～(e)は、細孔を有するマスクを、成長核を予め分散させた基体上に用いたカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【図11】(a)～(e)は、細孔を有するマスクを基体上に載置してから成長核を形成するカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

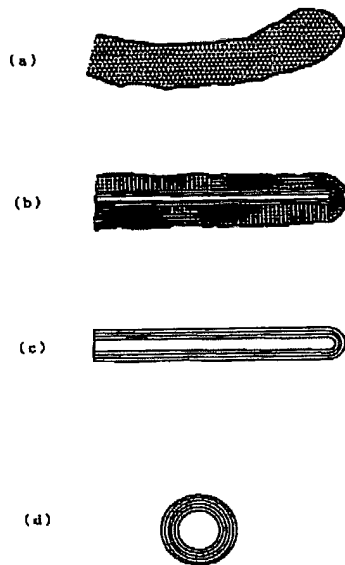
【図12】基体上に成長したカーボンナノチューブの概略図であり、(a)は基体面に垂直な方向での成長状態を示す図、(b)は基体面に沿った方向でのカーボンナ

ノチューブの成長状態を示す図である。

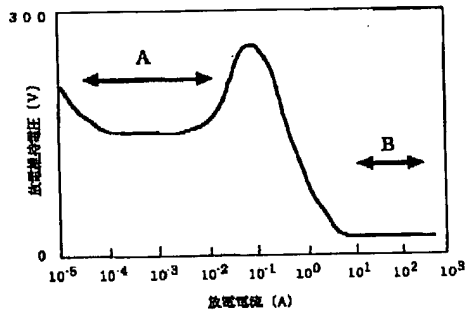
【符号の説明】

- |     |            |       |                    |
|-----|------------|-------|--------------------|
| 1   | 基体（基板）     | 17    | マッチング及び検知器         |
| 1 a | 細孔形成層      | 18    | ガス導入系              |
| 1 b | 基体表面       | 19    | 排気系                |
| 2   | 成長核        | 21    | 反応容器               |
| 3   | 細孔         | 22    | 対向電極               |
| 4   | カーボンナノチューブ | 24    | 基体ホルダー             |
| 5   | 表面電極       | 25    | RF電源（マッチングボックスと一体） |
| 6   | 金属薄膜       | 26    | ガス導入系              |
| 7   | カーボン膜      | 27    | 排気系                |
| 11  | 反応容器       | 31    | 反応容器               |
| 12  | マイクロ波導入窓   | 33    | 基体ホルダー             |
| 14  | 基体ホルダー     | 34、35 | ガス導入管              |
| 15  | マイクロ波発振器   | 36    | ガス排気ライン            |
| 16  | アイソレーター    | 37    | 赤外線ランプ             |
|     |            | 38    | 集光ミラー              |
|     |            | 39    | 赤外線透過窓             |

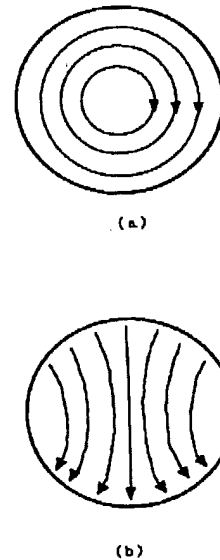
【図1】



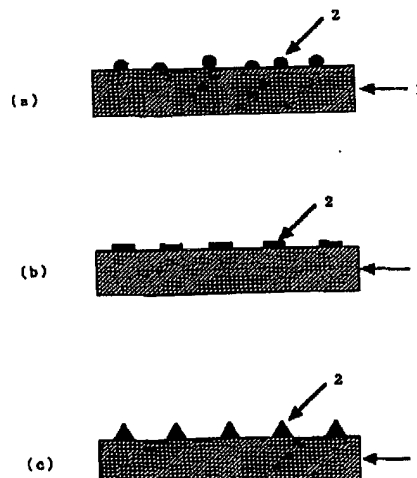
【図2】



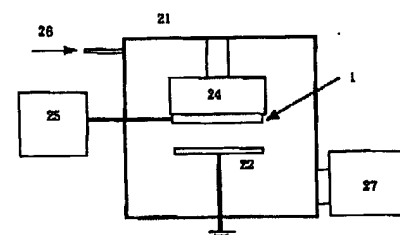
【図4】



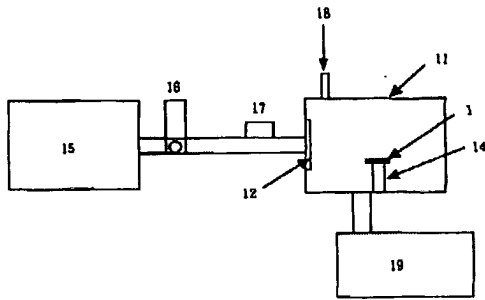
【図3】



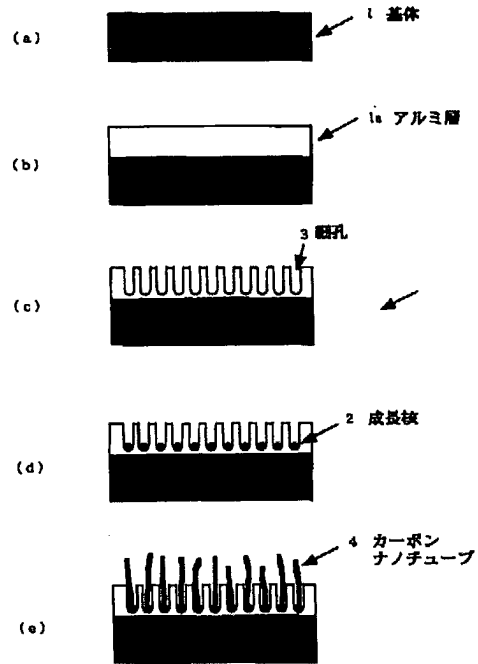
【図6】



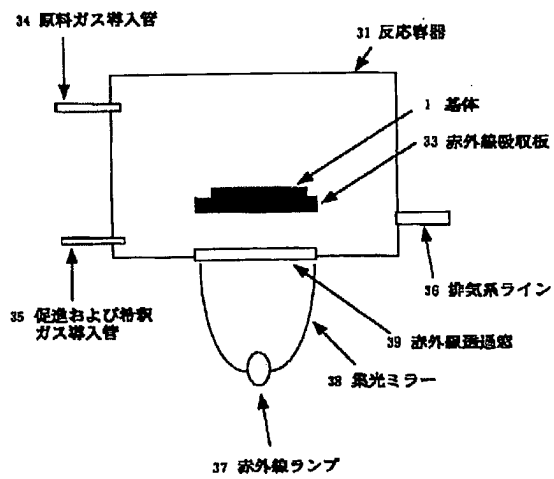
【図5】



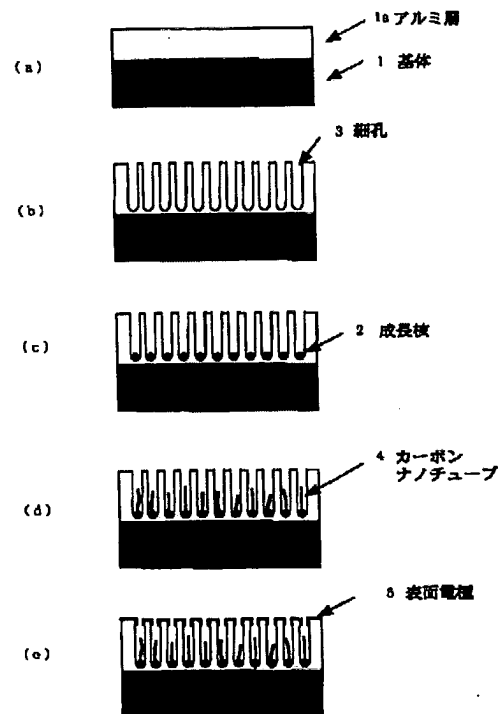
【図7】



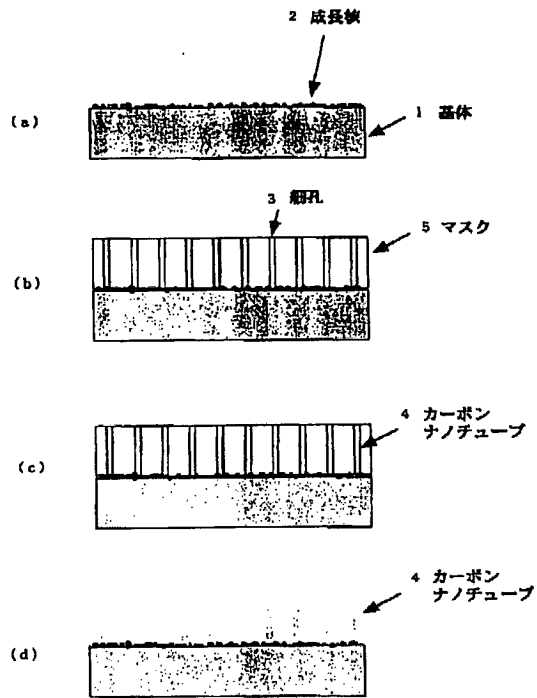
【図8】



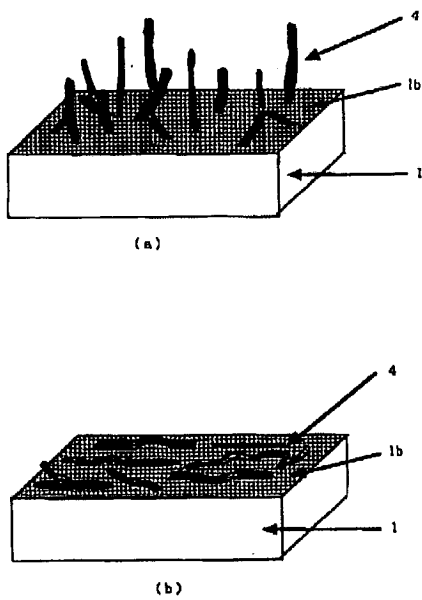
【図9】



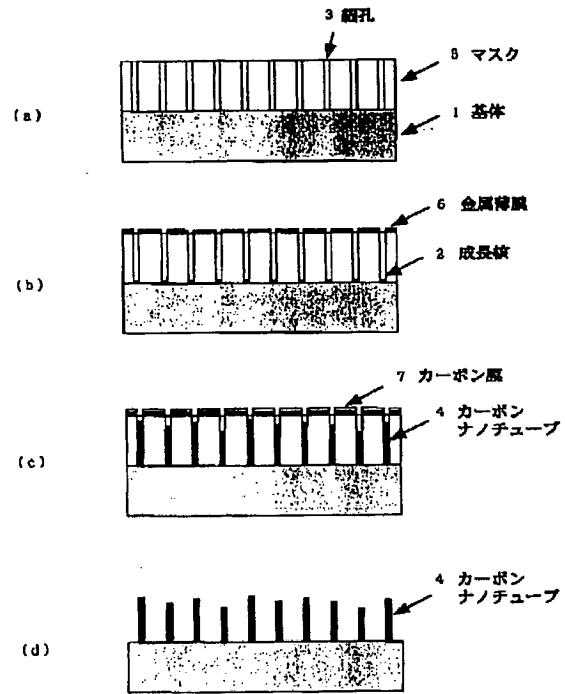
【図10】



【図12】



【図11】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年10月17日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図10

【補正方法】変更

【補正内容】

【図10】(a)～(d)は、細孔を有するマスクを、成長核を予め分散させた基体上に用いたカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図11】(a)～(d)は、細孔を有するマスクを基体上に載置してから成長核を形成するカーボンナノチューブの製造工程の一例を示す図である。

【手続補正3】

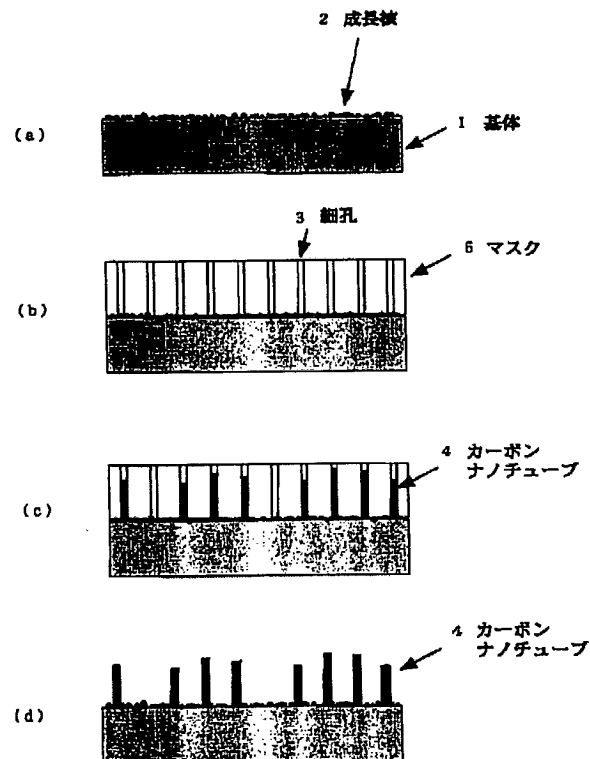
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図10

【補正方法】変更

【補正内容】

【図10】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
【部門区分】第 3 部門第 1 区分  
【発行日】平成 14 年 7 月 16 日 (2002. 7. 16)

【公開番号】特開平 11-11917  
【公開日】平成 11 年 1 月 19 日 (1999. 1. 19)  
【年通号数】公開特許公報 11-120  
【出願番号】特願平 9-161292  
【国際特許分類第 7 版】

C01B 31/02 101  
D01F 9/127  
G01N 13/12  
H01J 9/02

## 【F I】

C01B 31/02 101 Z  
D01F 9/127  
G01N 37/00 C  
H01J 9/02 B

## 【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 4 月 11 日 (2002. 4. 11)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に交流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 前記交流グロー放電が高周波放電またはマイクロ波放電である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記基体のカーボンナノチューブ成長開始領域を、物理的形狀または化学的組成をその他の部分と変化させて形成した請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、金属超微粒子である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、Fe、Co 及び Ni のいずれかの金属を含有する請求項 3 または 4 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、

突起構造からなる請求項 3 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 前記突起構造が針状構造からなる請求項 6 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料と水素ガスを含む混合物である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料とヘリウムガスを含む混合物である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 前記炭素導入用の原料が、炭素と水素からなる化合物のガスである請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 11】 前記反応容器内の圧力が 10<sup>-2</sup> ～ 10<sup>4</sup> バスカルの範囲である請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 12】 前記交流グロー放電がマイクロ波放電であり、かつ該マイクロ波の空洞共振器中でプラズマを発生させ、該空洞共振器中における電流の誘起方向にカーボンナノチューブを成長させる請求項 2 ～ 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】 反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、

(a) 基体に、開口を介して外部と連通し、底部に成長核が配置された細孔を設ける工程と、

(b) 前記細孔の底部にある成長核を起点として、成長方向を該細孔により規制してカーボンナノチューブを成長させる工程と、を有することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】 前記基体が表面にアルミニウム層を有し、該基体の該アルミニウム層の陽極酸化処理により前記細孔が設けられる請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】 前記細孔としての貫通孔を有するマスクを基体表面に設置することで前記細孔を設ける請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 16】 予め成長核が配置された基体表面に前記マスクを設置する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】 基体表面に前記マスクを設置して前記細孔を設けた後に、該細孔の底部に成長核を形成する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 18】 前記成長核が、電着法により形成される請求項 13～17 に記載の製造方法。

【請求項 19】 前記成長核が Fe、Co 及び Ni からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 13～18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】 前記カーボンナノチューブの成長が、炭素含有ガスの熱分解により行われる請求項 13～19 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 21】 カーボンナノチューブの製造方法であって、成長開始領域を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する該反応容器の中で交流グロー放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 22】 前記交流波グロー放電は、高周波放電またはマイクロ波放電である請求項 21 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 23】 前記成長開始領域は、前記基体表面の物理的形状や化学的組成を変えることによって形成される請求項 21 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 24】 前記成長開始領域とは、前記基体上に形成されている前記カーボンナノチューブが成長し易い領域である請求項 21 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 25】 前記成長可能領域とは、前記基体上に金属、半導体あるいは合金が形成された領域である請求項 21 から 24 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 26】 前記成長可能領域は、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Pd、W、Pt、ランタノイド元素、あるいは SiC を含む層状に形成されている請求項 21 から 25 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 27】 前記成長可能領域は、前記基体上に金属、半導体、あるいは合金の微粒子を形成して得られる請求項 21 から 26 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 28】 前記成長可能領域は、前記基体上に設けられたドットあるいは突起構造を有している請求項 21 から 27 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの

製造方法。

【請求項 29】 前記原料ガスには、水素あるいはヘリウムが混合されている請求項 21 から 28 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 30】 前記基体温度は、400℃から900℃である請求項 21 から 29 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 31】 カーボンナノチューブの製造方法であって、表面に突起構造を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する該反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 32】 カーボンナノチューブの製造方法であって、表面に電圧降下可能領域を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する該反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 33】 基体表面に電子線を照射する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 34】 基体上に薄膜を形成する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 35】 基体に可視光、紫外線、X線あるいは電子線を照射する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 36】 前記カーボンナノチューブの径は、1 μm 以下である請求項 21 から 35 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 37】 前記グロー放電における平均電界強度は 50 V/cm 以上である請求項 21 から 35 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 38】 請求項 21 から 37 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法を実施するための装置であって、前記反応容器、及び該反応容器内に設けられる電極を有することを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

【請求項 39】 前記電極どうしの電極間距離は可変である請求項 38 記載のカーボンナノチューブ製造装置。

【請求項 40】 反応容器、電極、原料ガス取入口を備え、交流グロー放電させることにより基体上にカーボンナノチューブを成長させることを特徴とするカーボンナ

ノチューブ製造装置。

【請求項 41】 基体及び、数 nm からサブミクロンの直径を有し、長さ数 10 nm ～ 数 10  $\mu$ m の長さのカーボンナノチューブを備えた部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブの少なくとも一端は該基体に結合しており、且つ該カーボンナノチューブは該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項 42】 カーボンナノチューブを備えた部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、基体表面にその一端が結合すると共に該基体から垂直方向に伸びており、且つ該基体上にはアモルファスカーボンが堆積していることを特徴とする部材。

【請求項 43】 基板上に金属薄膜を有する基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項 44】 石英基板上に Ti 膜を有する基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項 45】 前記 Ti 膜上には更に Pt 膜が形成されている請求項 44 記載の部材。

【請求項 46】 基板上に成長開始領域を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズ

マを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項 47】 基板上に金属あるいは合金の微粒子を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項 48】 基板上にドット又は突起構造を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項 49】 請求項 41 から 48 のいずれかに記載の部材を有する電子デバイス。

【請求項 50】 請求項 41 から 48 のいずれかに記載の部材を有する電子放出素子。

【請求項 51】 請求項 41 から 48 のいずれかに記載の部材を有する STM 用深針。

【請求項 52】 基板上に細孔を有する層を備えた部材を用意する第 1 の工程、及び該細孔内にカーボンナノチューブを形成する第 2 の工程を有するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 53】 前記第 2 の工程前に、前記カーボンナノチューブの成長核となる材料を前記細孔内、あるいは底部に配置する第 3 の工程を有する請求項 52 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 54】 前記第 2 の工程後、前記細孔を有する層を除去する第 4 の工程を有する請求項 52 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**